

KK)

**PHOTOELECTRIC MATERIAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR****Publication number:** JP2002251026**Publication date:** 2002-09-06**Inventor:** WATABE JUNKO; OHASHI TOYOJI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** G03G5/06; C09B67/22; C09B67/22; G03G5/06;  
C09B67/00; C09B67/00; (IPC1-7): C09B67/22;  
G03G5/06**- european:****Application number:** JP20010046933 20010222**Priority number(s):** JP20010046933 20010222**Report a data error here****Abstract of JP2002251026**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric material having high sensitivity, superior electrostatic chargeability and stability in repetitive use and to provide an electrophotographic photoreceptor utilizing the photoelectric material in a photosensitive layer. **SOLUTION:** The photoelectric material comprises a phthalocyanine composition containing an unsubstituted phthalocyanine of a specified formula and an alkyl substituted phthalocyanine of a specified formula in a weight ratio of (1:1) to (500:1). The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer containing the photoelectric material formed on an electrically conductive substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

〔K〕

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-251026  
(P2002-251026A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51)Int.Cl.  
G 0 3 G 5/06  
// C 0 9 B 67/22

識別記号  
3 7 1

F I  
G 0 3 G 5/06  
C 0 9 B 67/22

テマコード(参考)  
2 H 0 6 8  
F

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全21頁)

(21)出願番号 特願2001-46933(P2001-46933)

(22)出願日 平成13年2月22日(2001.2.22)

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 渡部 純子  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(72)発明者 大橋 豊史  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(74)代理人 100097928  
弁理士 岡田 敦彦  
Fターム(参考) 2H068 AA19 BA38 BA39 FA13

(54)【発明の名称】 光電材料および電子写真感光体

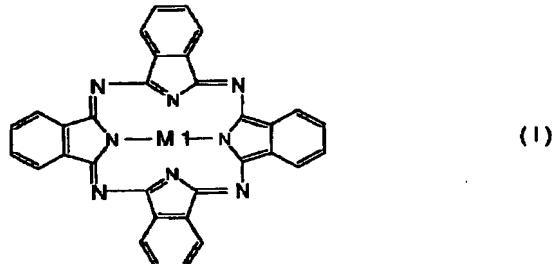
(57)【要約】

【課題】特に、高感度で帯電性に優れ、繰り返し使用に  
対して安定である光電材料、および、当該光電材料を感  
光層に利用した電子写真感光体を提供する。

【解決手段】特定の一般式でそれぞれ表される無置換フ  
タロシアニンとアルキル基置換フタロシアニンとを1:  
1~500:1重量比で含有するフタロシアニン組成物  
から成る光電材料、および、導電性支持体上に上記の光  
電材料を含有する感光層が形成されている電子写真感光  
体。

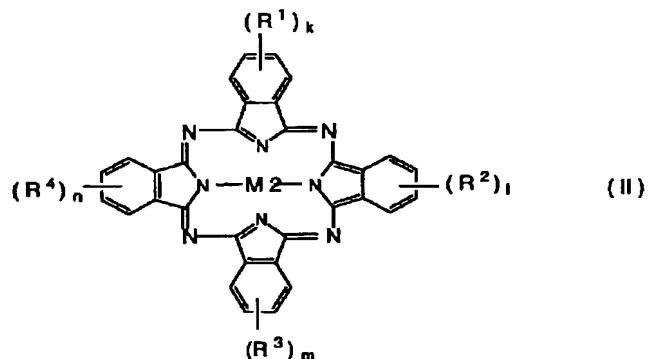
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される無置換フタロシアニンと下記一般式(II)で表されるアルキル基置換フタロシアニンとを1:1~500:1重量比で含有\*



(式中、M1は2個の水素原子または金属原子を表し、金属原子は配位子を有してもよい。)

## 【化1】



(式中、M2は2個の水素原子または金属原子を表し、金属原子は配位子を有してもよい。R1~R4はアルキル基を表し、k, l, m, nは0~4の整数を表す。ただし、k=l=m=n=0の場合を除く。また、ベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数の合計は12以下とする。)

【請求項2】 一般式(II)におけるベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数の合計が8以下である請求項1記載の光電材料。

【請求項3】 一般式(II)におけるR1~R4がメチル基である請求項1記載の光電材料。

【請求項4】 一般式(I)及び(II)におけるM1及び/又はM2が2個の水素原子またはTi、In, Sn, Si, Gaの群から選択される1種である請求項1~3記載の光電材料。

【請求項5】 導電性支持体上に請求項1~4の何れかに記載の光電材料を含有する感光層が形成されていることを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電材料および電子写真感光体に関し、詳しくは、新規なフタロシアニン組成物から成り且つ半導体レーザー及びLEDに対して

高い感度と低い残留電位を示す光電材料、および、当該光電材料を電荷発生材料に利用した電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、光源にレーザー光を使用したレーザープリンターは、高速化、高画質、ノンインパクト化の利点を活かして広く普及するに至っている。特に半導体レーザーを光源とする方式が主流であり、その光源波長である780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

【0003】 この様な状況の中、フタロシアニン化合物は、比較的容易に合成できること、600nm以上の長波長域に吸収ピークを有すること、中心金属や結晶形により分光感度が変化し、半導体レーザーの波長域で高感度を示すものが幾つか発表されていること等から、精力的に研究開発が行われてきている。

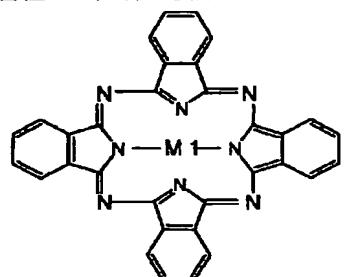
【0004】 上記の様な目的に対して最も多く報告され

ているのは、チタニルフタロシアニンである。特開昭61-23248号公報、特開昭62-670943号公報、特開昭62-272272号公報、特開平1-17066号公報、特開平1-82046号公報、特開平2-131243号公報、特開平3-35242号公報、特開平3-220193号公報、特開平4-224872号公報、特開平5-17702号公報、特開平7-271073号公報などに数多くの技術開示がなされている。

【0005】フタロシアニンのベンゼン核にアルキル基を導入した化合物は、有機溶媒に可溶性である。特開平4-184449号公報には、特定のチタニルフタロシアニンの塗布液に上記の様な可溶性フタロシアニンを含有させて塗布することによって感光層を形成した電子写真感光体が報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一般に、電子写真感光体用の感光層を始めとする各種の感光体に使用されるフ\*

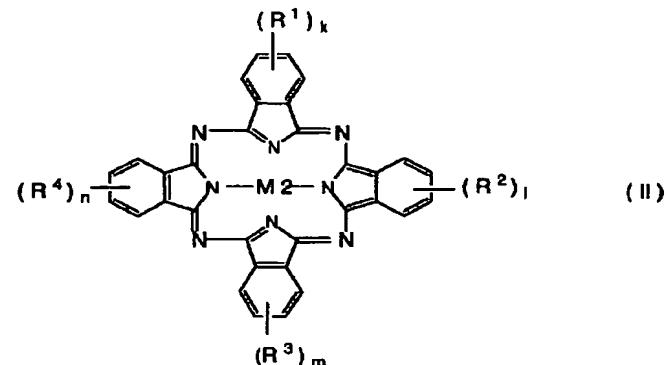


(I)

(式中、M1は2個の水素原子または金属原子を表し、金属原子は配位子を有してもよい。)

【0009】

※30※【化4】



(式中、M2は2個の水素原子または金属原子を表し、金属原子は配位子を有してもよい。R1～R4はアルキル基を表し、k, l, m, nは0～4の整数を表す。ただし、k=l=m=n=0の場合を除く。また、ベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数の合計は12以下とする。)

【0010】そして、本発明の第2の要旨は、導電性支持体上に上記の光電材料を含有する感光層が形成されていることを特徴とする電子写真感光体に存する。

\*タロシアニン等の光電材料としては、高感度で帶電性に優れ、しかも、高温高湿環境下・低温低湿環境下でも感度の変動が少なく且つ繰り返し使用に対して安定であるものが望まれるが、未だこれらの条件を満足するフタロシアニンは提案されていない。本発明は、斯かる実情に鑑みなされたものであり、その目的は、特に、高感度で帶電性に優れ、繰り返し使用に対して安定である光電材料、および、当該光電材料を感光層に利用した電子写真感光体を提供する。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の要旨は、下記一般式(I)で表される無置換フタロシアニンと下記一般式(II)で表されるアルキル基置換フタロシアニンとを1:1～500:1重量比で含有するフタロシアニン組成物から成ることを特徴とする光電材料に存する。

【0008】

【化3】

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

50 先ず、本発明の光電材料について説明する。本発明の光

電材料は、前記一般式(I)で表される無置換フタロシアニンと前記一般式(II)で表されるアルキル基置換フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物から成る。

【0012】一般式(I)及び(II)で表される各フタロシアニンは、その中心位置に金属原子を有するもの又は有しないものの何れでもよい。一般式(I)及び(I)において、M1及びM2で示される中心金属としては、例えば、Cu、Co、Ni、Fe、Zn、Ti、V、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb等が挙げられる。これらの中では、Ti、V、Al、Ga、In、Si、Ge、Snが好ましく、その中でも、Ti、In、Sn、Si、Gaが更に好ましい。また、中心金属を有さないもの(M1及びM2が2個の水素原子である、いわゆる無金属フタロシアニン)も好ましい。M1とM2は同一でも異なっていてもよい。

【0013】中心金属の配位子としては、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。これらの中では、酸素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が好ましい。また、フタロシアニンは、配位子を有していてもよい中心金属の価数によって電荷が残っている場合、対イオンを伴って塩として存在していてもよい。

【0014】一般式(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>で表されるアルキル基としては、炭素数8以下のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、t-ブチル基などが挙げられる。これらの中では、メチル基、i-ブロビル基またはt-ブチル基が好ましい。

【0015】一般式(II)において、整数k=1=m=n=0の場合を除くとしたのは、当該フタロシアニンは一般式(I)で表される無置換フタロシアニンに相当するからである。また、ベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数の合計を12以下としたのは次の理由による。すなわち、上記条件を満足するアルキル基置換フタロシアニンは、有機溶媒にかなり難溶性の化合物であり、無置換フタロシアニンとの組成物とした際に光電材料としての好適な特性を示す。上記条件を満足するアルキル基置換フタロシアニンとしては、例えば、R=メチル基であってk=1(エル)=m=n=1である化合物、R=メチル基であってk=1(エル)=m=n=2である化合物およびR=イソブロビル基であってk=1=m=n=1である化合物などが挙げられる。ベンゼン環に置換したアルキル基の炭素数の合計は好ましくは8以下である。

【0016】上記の無置換フタロシアニンは、例えば、モーザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物(Phthalocyanine Compounds)」等に記載されている公知の方法で得ることが出来る。上記のアルキル基置換フタロシアニンは、原料として、アルキル基が置換したフタロ

ニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン又はフタル酸無水物を使用し、上記の無置換フタロシアニンと同様の方法で得ることが出来る例えは、テトラメチルフタロシアニンの場合、メチルフタロニトリルと高沸点溶剤とを混合し、これに金属ハロゲン化物、金属酸化物または水素供給物質を加え、窒素雰囲気下で加熱反応させる方法で合成することが出来る。

【0017】また、原料として、アルキル基の置換したフタロニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン又はフタル酸無水物と無置換のフタロニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン又はフタル酸との混合物を使用し、上記のアルキル基置換フタロシアニンと同様の方法により、アルキル基が置換したフタロシアニンの混合物を得、これを前記一般式(II)で表されるアルキル基置換フタロシアニンとして使用することも出来る。更に、上記方法でハロゲン化金属フタロシアニンを得、これを公知の方法で加水分解することにより、オキシ化(又はヒドロキシ化)金属フタロシアニンやアルコキシ金属フタロシアニン等へ導いて前記の一般式(I)又は(II)で表されるフタロシアニンとすることも出来る。

【0018】本発明の光電材料は、無置換フタロシアニンとアルキル基置換フタロシアニンと含有するフタロシアニン組成物から成る。斯かるフタロシアニン組成物は、両者を十分に混合することにより調製される。この場合の無置換フタロシアニンとアルキル基置換フタロシアニンとの配合割合は、1:1~500:1重量比、好ましくは3:1~200:1重量比である。フタロシアニン組成物は、ボールミル、アトライター、サンドミル、ペイントシェーカー等で機械的に混合する方法により調製することが出来る。

【0019】本発明においては、例えば感光体としての要求特性を満足させるため、上記のフタロシアニン組成物に結晶レベルの混合処理を施すことも出来る。結晶レベルの混合処理法としては、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などのフタロシアニンを溶解する無機酸や有機酸に溶解し、水、アルコール等の貧溶剤に注ぐアッシュドベースティング法やアッシュドスラリー法が挙げられる。

【0020】また、結晶レベルで混合されたフタロシアニン組成物は、無置換フタロシアニンの存在下でアルキル基置換フタロシアニンを合成する方法またはアルキル基置換フタロシアニンの存在下で無置換フタロシアニンを合成する方法により調製することも出来る。これらの方法により調製されたフタロシアニン組成物を更に有機溶剤で処理することにより結晶を成長させることも出来る。結晶レベルで混合されたフタロシアニン組成物は、無置換フタロシアニン及びアルキル基置換フタロシアニンとは著しく異なる性質が発現される。

【0021】上記の様なフタロシアニン組成物から成る本発明の光電材料が例えば電荷発生材料として優れた効

果を発揮する理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。すなわち、溶媒中で微粒子化分散して電子写真感光体用の塗布液を調製する際、個々の化合物の結晶成長速度が抑えられ、その結果、特に微細なフタロシアニン結晶が分散された塗布液が得られる。そして、斯かる塗布液を塗布して形成された感光層は、半導体レーザー光などに対して高感度な特性を有し、しかも、良好な繰り返し使用特性を発揮する。

【0022】次に、本発明の電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に上記の光電材料を含有する感光層が形成されていることを特徴とする。感光層は、単層型構造であってもよく電荷発生層および電荷輸送層からなる積層型構造であってもよい。また、導電性支持体と感光層との間に下引き層が形成されていてもよい。更に、単層型構造では感光層上に、積層型構造では電荷輸送層上に表面保護層が設けられていてもよい。

【0023】導電性支持体としては、電子写真感光体に使用される従来公知のものを制限なく使用することが出来る。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属から成るドラムやシート、これら金属の箔ラミネート物や蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質などの導電物質を適當なバインダーと共に塗布して導電処理したプラスティックフィルム、プラスティックドラム、紙などが挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維などの導電性物質を含有させて導電性としたプラスティックシートやドラム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物層を表面に有するプラスティックフィルム等が挙げられる。

【0024】下引き層は、導電性支持体からの不必要的電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帶電を高める作用がある。更に、感光層と導電性支持体との密着性を高める作用もある。下引き層の構成材料としては、アルミニウム陽極酸化皮膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、表面処理酸化チタン等の無機物、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン類、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機物、その他、有機ジルコニウム化合物、チタニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤などが挙げられる。下引き層の膜厚は、通常0.1~20mm、好ましくは0.1~10mmの範囲である。

【0025】積層型構造の感光層場合、電荷発生層は、本発明の光電材料および接着樹脂から構成される。本発明では他の電荷発生物質を併用してもよい。併用できる電荷発生物質としては、例えば、アゾ化合物、アントラキノン系化合物、ペリレン系化合物、多環キノン系化合物、スクアリック酸メチル系化合物などが挙げられ、前

記とは異なるフタロシアニン系化合物も使用し得る。

【0026】電荷発生層の接着樹脂は各種の絶縁性樹脂から選択することが出来る。具体的には、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル、ビニルビリジン等のビニル化合物の重合体および共重合体、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、アルキッド樹脂、ポリアリレート等が挙げられる。

【0027】接着樹脂の使用割合は、光電材料100重量部に対し、通常1~1000重量部、好ましくは10~400重量部の範囲である。光電材料の割合が高すぎる場合は、後述する塗布液の安定性が低下する傾向にあり、低くすぎる場合は、電子写真感光体における残留電位が高くなる傾向にある。

【0028】電荷発生層を形成する塗布液は、次のようにして調製することが出来る。適當な有機溶剤に上記の接着樹脂を溶解し、これに前記の光電材料を分散（一部溶解してもよい）させる。

【0029】有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類などが挙げられる。

【0030】光電材料の分散には、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、ロールミル、ペイントシェーカー等を使用することが出来る。光電材料と接着樹脂との割合は、特に制限されないが

【0031】電荷発生層は導電性支持体に塗布液を塗布した後に乾燥することにより形成される。塗布液の塗布は、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、リングコーティング法等のコーティング法により行われ、塗布液の乾燥は、25~250°Cの温度で5分~3時間の範囲で静止または送風下で行われる。また、形成される電荷発生層の膜厚は、通常0.1~5mm、好

ましくは0.3~3mmである。

【0032】電荷輸送層は、電荷輸送材料および結着樹脂、必要に応じて使用される酸化防止剤などの添加物により構成される。電荷輸送材料は一般に電子輸送材料とホール輸送材料の2種に分類されるが、本発明の電子写真感光体はこれも使用することが出来、また、その混合物も使用できる。

【0033】電子輸送材料としては、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基などの電子吸引性基を有する電子受容性化合物、例えば、2、4、7-トリニトロフルオレン、2、4、5、7-テトラニトロフルオレノン等のニトロ化フルオレノン、テトラシアノキノジメタン、ジフェノキノン等のキノン類が挙げられる。

【0034】ホール輸送材料としては、電子授与性の有機光電性化合物、例えば、カルバゾール系、インドール系、イミダゾール系、オキサゾール系、チアゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾール系、ピラゾリン系、チアジアゾール系、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系等の複素環化合物、ジフェニルメタン等のジアリールアルカン誘導体、トリフェニ

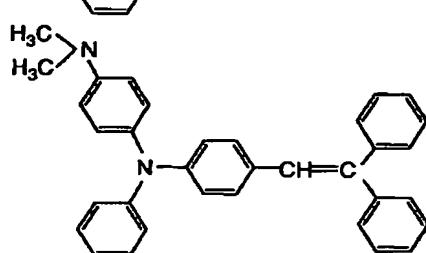
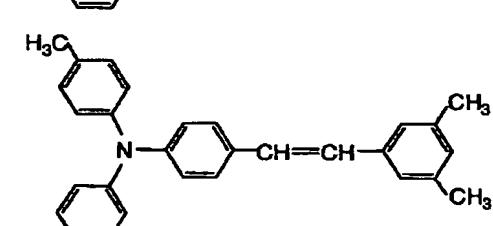
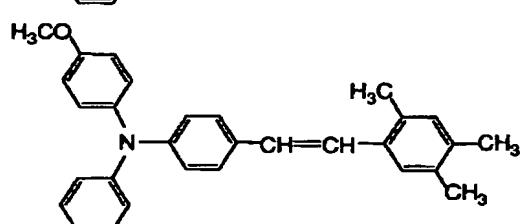
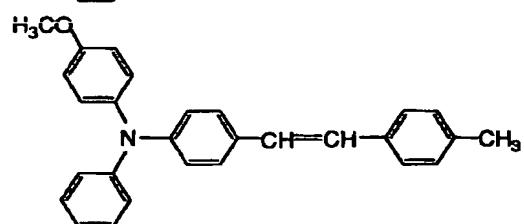
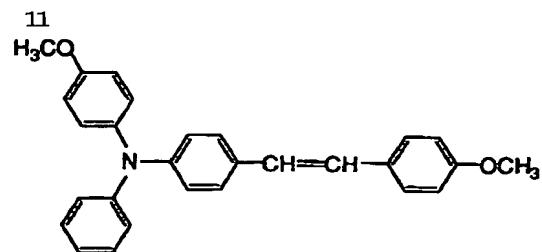
ルメタン等のトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン等のジアリールエチレン誘導体、ヒドラゾン系誘導体、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基の様な置換アミノ基、アルコキシ基、アルキル基の様な電子供与基(+M効果を有する置換基)、これらの電子供与基が置換した芳香族環基が置換した電子授与性の大きな化合物などが挙げられる。

【0035】また、ポリビニルカルバゾール、ポリグリシジルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルフェニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ビレン-ホルムアルデヒド樹脂など、上記化合物からなる基を主鎖または側鎖に有する重合体も挙げられる。

【0036】特に、以下の(A-1)~(A-14)、(B-1)~(B-8)、(C-1)~(C-7)、(D-1)~(D-3)に示す化合物が電荷輸送材料として好適に使用される。

【0037】

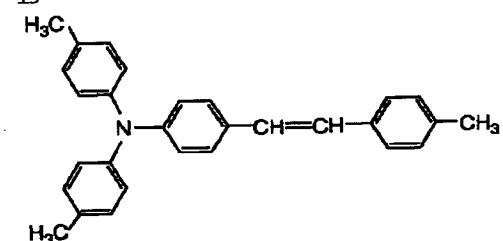
【化5】



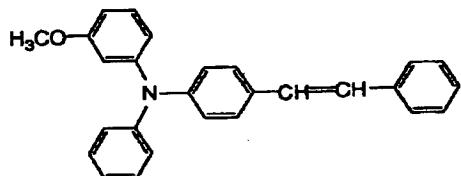
【0038】

【化6】

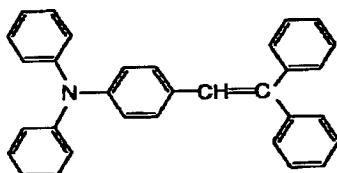
13



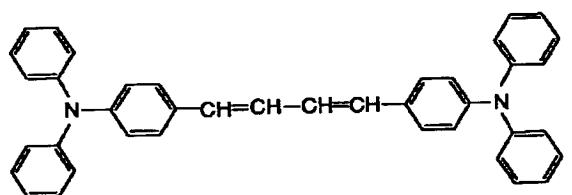
(A-6)



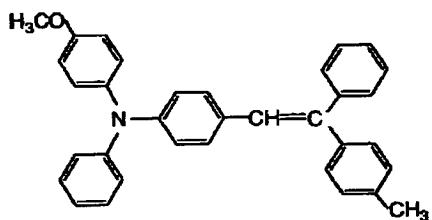
(A-7)



(A-8)



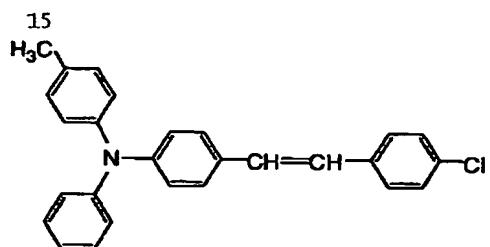
(A-9)



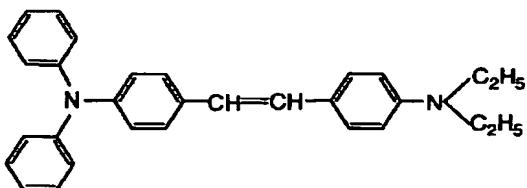
(A-10)

【0039】

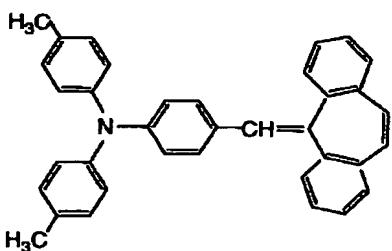
【化7】



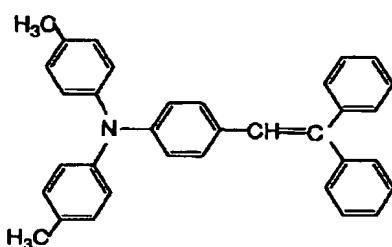
(A-11)



(A-12)



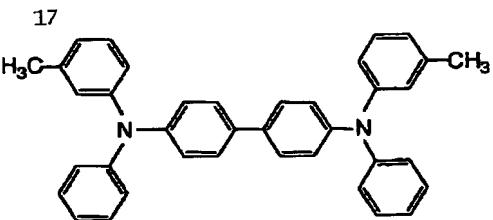
(A-13)



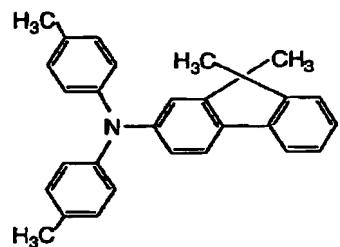
(A-14)

【0040】

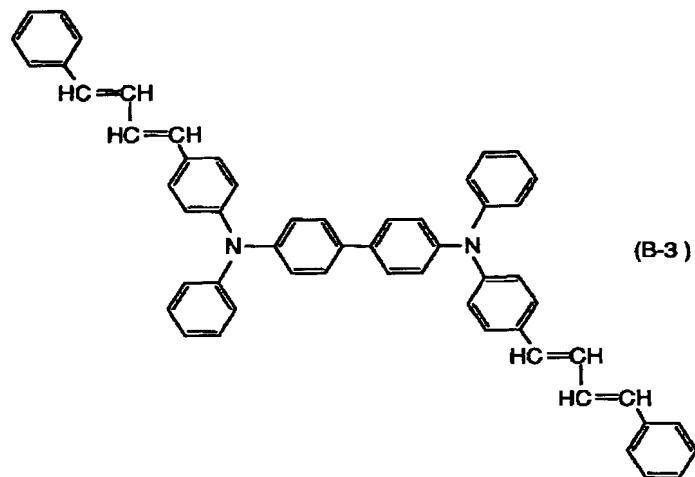
【化8】



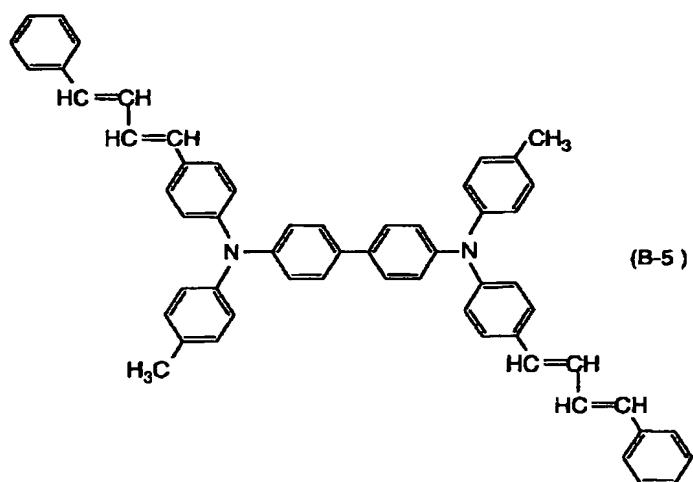
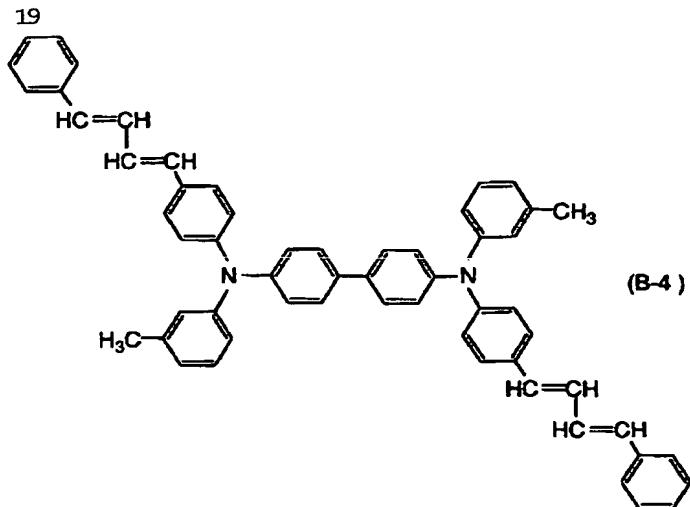
(B-1)



(B-2)



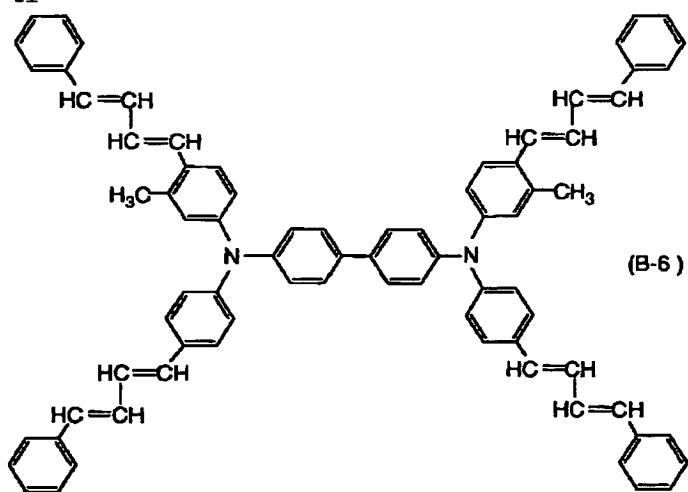
(B-3)



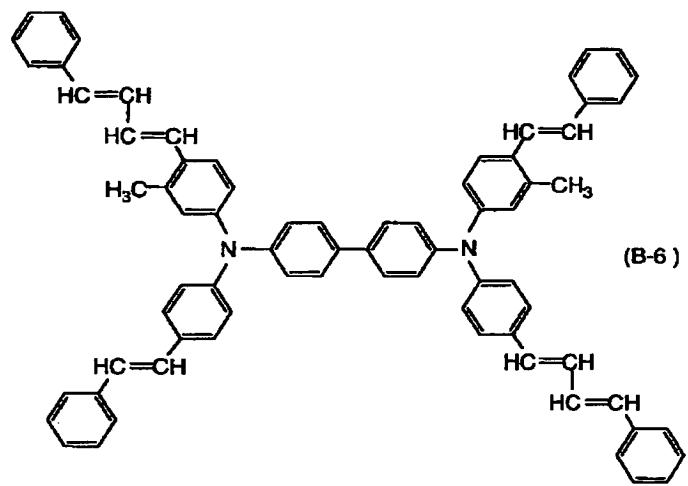
[0042]

【化 10】

21

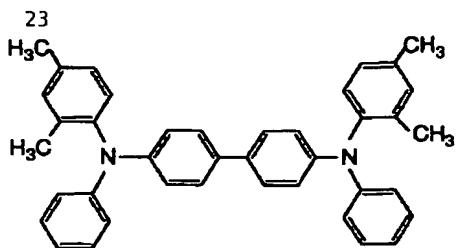


22

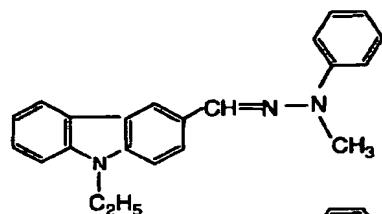


【0043】

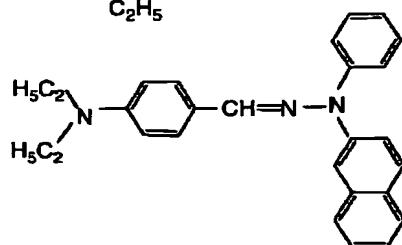
【化11】



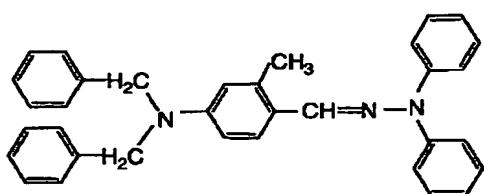
(B-8)



(C-1)



(C-2)



(C-3)

【0044】

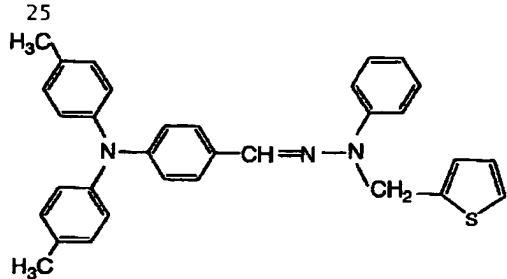
【化12】

(14)

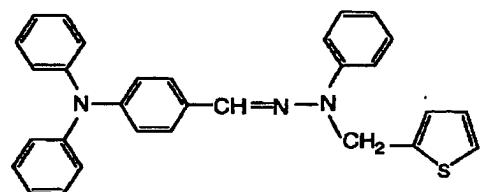
特開2002-251026

26

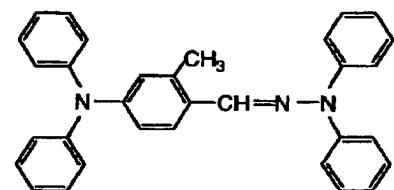
25



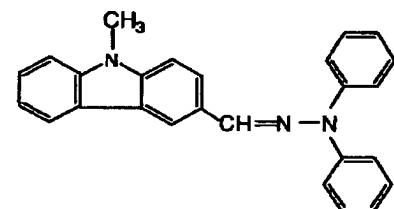
(C-4)



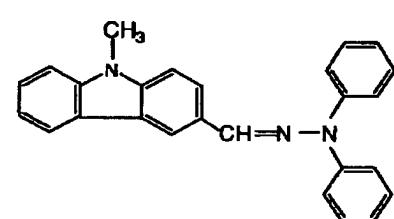
(C-5)



(C-6)

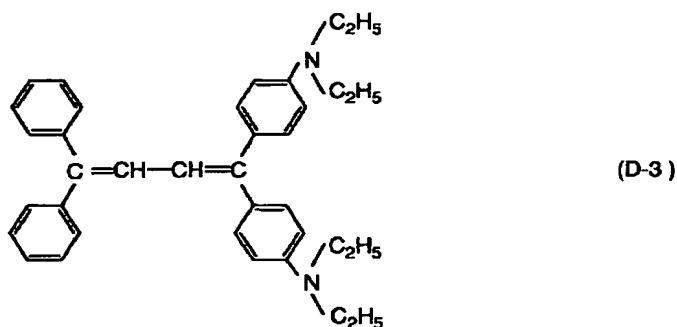
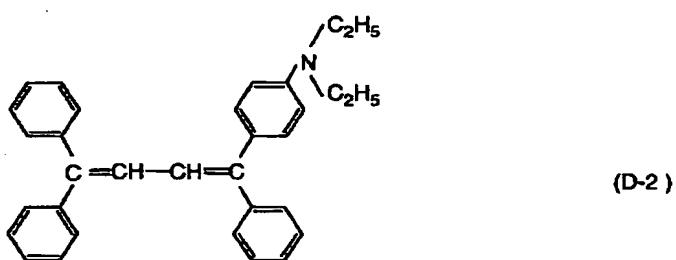
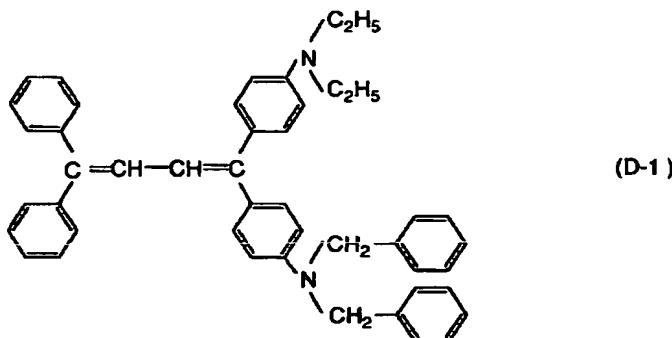


(C-7)



【0045】

【化13】



【0046】また、電荷輸送層に使用される結着樹脂としては、前記した電荷発生層に使用されるものと同様の絶縁性樹脂が使用できる。電荷輸送材料と結着樹脂との割合は、特に制限されないが、前記電荷輸送材料100重量部に対する結着樹脂の割合は、通常20～3000重量部、好ましくは50～1000重量部の範囲である。電荷輸送層は、上記の電荷輸送材料および結着樹脂を前記した電荷発生層に使用されるものと同様の有機溶剤を使用して塗布液を調整した後、前記と同様の方法により塗布し、乾燥することによって形成することが出来る。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5～50mm、好ましくは10～40mmである。

【0047】電子写真感光体が単層型構造を有する場合、感光層は、前記の光電材料、電荷輸送材料、結着樹脂から構成され、電荷輸送材料および結着樹脂は、前記と同様なものが使用される。感光層は、必要に応じ、酸化防止剤、増感剤などの各種添加物を含んでいてよい。光電材料および電荷輸送材料と結着樹脂との割合

は、光電材料および電荷輸送材料10重量部に対して結着樹脂2～300重量部、光電材料と電荷輸送材料との割合は、光電材料1重量部に対して電荷輸送材料0.01～100重量部の範囲が適当である。そして、前記と同様に塗布液を調整した後、塗布、乾燥することによって感光層が得られる。

【0048】

40 【実施例】以下、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によって制限されるものではない。なお、以下の諸例において、単に「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0049】合成例1

特開平9-104829号公報の実施例1に記載の方法に従ってオキシチタニウムフタロシアニンを合成した。

【0050】すなわち、先ず、温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた1L反応フラスコに、オルトフタロジニトリル92.0gと $\alpha$ -クロロナフタレン600mlを仕

込み、攪拌下、四塩化チタン20m1を滴下した。滴下後に昇温し、200~220°Cで5時間反応させた後に放冷し、130°Cで熱濾過し、120°Cに加熱したα-クロロナフタレン400m1、続いてメタノール200m1で洗浄乾燥してジクロロチタニウムフタロシアニン(TiC12Pc)の青色粉末61.3gを得た。

【0051】次いで、温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた200m1反応フラスコに、TiC12Pc 10.0g (0.01584mol)と、脱酸剤としてアービコリン2.95g (0.03168mol)、N-メチルビロリドン98m1に対して水2m1を混合した混合溶媒100m1を仕込み、135°C(還流状態)に昇温して3時間攪拌した後、100°Cに冷却して濾過し、得られたケーキをメタノールで洗浄後乾燥してβ型オキシチタニウムフタロシアニン(TiOPc)青色粉末5.8gを得た。

10

\*

## \*【0052】合成例2

合成例1において、原料のオルトフタロジニトリルに代えて4-メチルフタロニトリルを使用することにより、テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンを得た。構造解析はマススペクトル(ネガティブ測定)、IR(KBr法)、元素分析で行った。マススペクトルではm/z: 632にテトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンのピークが確認された。IRスペクトル(図1)では、1614、1493、1327、1276、1163、1135、1076、968、931、821、769、747、722、628 cm<sup>-1</sup>に吸収がみられた。元素分析の結果を以下に示すが、計算値とほぼ一致している。これにより合成物はテトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンと確認された。

## 【0053】

## 【表1】

	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	68.19	3.89	17.56
計算値	68.36	3.82	17.72

## 【0054】合成例3

窒素雰囲気下、オルトフタロジニトリル18.07gをn-アミルアルコール120m1中に加え、次に1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-7-ウンデセン21.47を添加した。これを昇温し、攪拌しながら約45°Cで4時間加熱環流させた。放冷後、生成物を100~130°Cの温度範囲で熱ろ過し、N-メチルビロリドン、メタノールの順で洗浄した後、更に、N-メチルビロリドン、水、メタノールでそれぞれ熱懸濁洗浄した後に乾燥し、無金属フタロシアニン8.78gを得た。更に、この無金属フタロシアニン5gを直径1mmのガラスビーズ40m1と共に100m1の容器に入れ、ペイントシェーカーで20時間乾式摩碎し、顔料をビーズから分離した。

## 【0055】合成例4

※【表2】

※合成例3において、原料のオルトフタロジニトリルに代えて4-メチルフタロニトリルを使用することにより、テトラメチル無金属フタロシアニン8.64gを得た。構造解析はマススペクトル(ネガティブ測定)、IR(KBr法)、元素分析で行った。マススペクトルではm/z: 570にテトラメチル無金属フタロシアニンのピークが確認された。IRスペクトル(図2)では1617、1501、1333、1317、1270、1098、1013、918、903、885、818、752、706、638 cm<sup>-1</sup>に吸収がみられた。元素分析の結果を以下に示すが、計算値とほぼ一致している。これにより合成物はテトラメチル無金属フタロシアニンと確認された。

## 【0056】

## 【表2】

	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	75.22	4.66	18.91
計算値	75.77	4.59	19.64

【0057】更に、このテトラメチル無金属フタロシアニン5gを直径1mmのガラスビーズ40m1と共に100m1の容器に入れ、ペイントシェーカーで20時間乾式摩碎し、顔料をビーズから分離した。

## 【0058】合成例5

特開平10-88023号公報の合成例1記載の方法に従ってクロロガリウムフタロシアニンを合成した。

【0059】すなわち、攪拌器、塩化カルシウム管などの必要器具を備えた1000m1のガラス製4口フラスコにフタロニトリル177.2gと1-クロルナフタレン820m1及び塩化ガリウム50.0gを仕込み、10時間還流下攪拌した。その後、還流を停止し、200°C程度まで放冷後に熱時濾過して、熱ジメチルホルムアミド(DMF)3500m1、DMF3000m1を使

50

用して振り掛け洗浄した。得られたウェットケーキをDMF 800mlに再度分散し、5時間攪拌還流した後に熱濾過し、熱DMF 2500ml、DMF 2000mlを使用して振り掛け洗浄し、メタノール置換後に乾燥して青色固体のクロロガリウムフタロシアニン125.0g(収率73.5%)を得た。

## 【0060】合成例6

合成例1において、原料フタロジニトリルに代えて4-メチルフタロニトリルを使用することにより、テトラメチルクロロガリウムフタロシアニンを得た。構造解析はマススペクトル(ネガティブ測定)、IR(KBr) \* 【表3】

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
実測値	64.02	3.79	16.48	5.16
計算値	64.17	3.59	16.63	5.26

## 【0062】実施例1

合成例1で合成したオキシチタニウムフタロシアニン19部と合成例2で合成したテトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン1部を混合して、フタロシアニン組成物とした。

## 【0063】実施例2

合成例1で合成したオキシチタニウムフタロシアニン19部と合成例2で合成したテトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン1部を混合物5gを採り、5°C以下に保った濃硫酸150gに少しずつ添加後、1時間攪拌した。これを氷水1部に徐々にあけ、更に、1時間攪拌した。析出物を濾取後、水1部で4~5回懸洗して酸を除いて水ウェットケーキを得、これをN-メチルビロリドン200mlで懸洗し濾取してN-メチルビロリドンウェットケーキとした。このウェットケーキをN-メチルビロリドン200mlに懸濁させ140~145°Cで2時間熱懸濁洗浄した。これを濾取し、メタノールで洗浄後に乾燥してフタロシアニン組成物を得た。

## 【0064】実施例3

実施例2において、オキシチタニウムフタロシアニンを49部、テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンを1部に変更した以外は、実施例2と同様に処理してフタロシアニン組成物を得た。

## 【0065】実施例4

実施例2において、オキシチタニウムフタロシアニンを19部、テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンを1部に変更した以外は、実施例2と同様にしてフタロシアニン組成物を得た。

## 【0066】実施例5

実施例2において、オキシチタニウムフタロシアニンを9部、テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンを1部に変更した以外は、実施例2と同様にしてフタロシアニン組成物を得た。

\*法)、元素分析で行った。マススペクトルではm/z: 674にテトラメチルクロロガリウムフタロシアニンのピークが確認された。IRスペクトル(図3)では、1507、1407、1337、1278、1167、1138、1089、934、821、774、747、726cm<sup>-1</sup>に吸収がみられた。元素分析の結果を以下に示すが、計算値とほぼ一致している。これにより合成物はテトラメチルクロロガリウムフタロシアニンと確認された。

## 【0061】

【表3】

## 【0067】実施例6

実施例2において、オキシチタニウムフタロシアニンを4部、テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンを1部に変更した以外は、実施例2と同様にしてフタロシアニン組成物を得た。

## 【0068】実施例7

合成例3で合成した無金属フタロシアニン19部と合成例4で合成したテトラメチル無金属フタロシアニン1部を混合してフタロシアニン組成物とした。

## 【0069】実施例8

合成例5で合成したクロロガリウムフタロシアニン19部と合成例6で合成したテトラメチルクロロガリウムフタロシアニン1部の混合物5gを採り、直徑1mmのガラスビーズ40mlと共に100mlの容器に入れ、ペイントシェーカーで20時間乾式磨碎した。顔料をビーズから分離した後、N-メチルビロリドン200mlに懸濁させ100°Cで2時間熱懸濁洗浄した。これを濾取し、メタノールで洗浄後乾燥してフタロシアニン組成物を得た。

## 【0070】実施例9

合成例1で合成したオキシチタニウムフタロシアニン19部と合成例6で合成したテトラメチルクロロガリウムフタロシアニン1部の混合物5gを採り、直徑1mmのガラスビーズ40mlと共に100mlの容器に入れ、ペイントシェーカーで20時間乾式磨碎した。顔料をビーズから分離した後、N-メチルビロリドン200mlに懸濁させ100°Cで2時間熱懸濁洗浄した。これを濾取し、メタノールで洗浄後乾燥してフタロシアニン組成物を得た。

【0071】実施例1~9で得られた本発明の光電材料(フタロシアニン組成物)につき、その内容を表4にまとめた。

50 【0072】

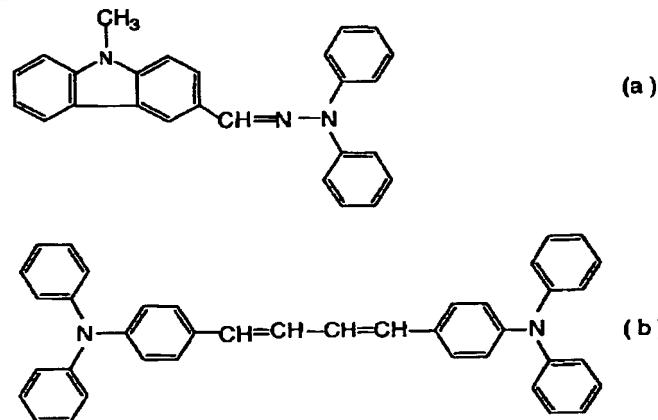
【表4】

実施例	一般式(I)で表せる無置換フタロシアニン(A)	一般式(II)で表されるアルキル基置換フタロシアニン(B)	(A)/(B)重量比
1	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	19/1
2	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	199/1
3	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	49/1
4	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	19/1
5	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	9/1
6	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルオキシチタニウムフタロシアニン	4/1
7	無金属フタロシアニン	テトラメチル無金属フタロシアニン	19/1
8	クロロガリウムフタロシアニン	テトラメチルクロロガリウムフタロシアニン	19/1
9	オキシチタニウムフタロシアニン	テトラメチルクロロガリウムフタロシアニン	19/1

## 【0073】実施例10

(電子写真感光体の作成) 実施例1で得たフタロシアニン混合物1.6gをジメトキシエタン30gに加え、サンンドグラインドミルで2時間粉碎、微粒子化分散処理を行った。次に、ジメトキシエタン16gと4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2を6g加え希釈し、更に、ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製、デンカブチラール#6000C)0.4gとフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド(株)製、UCAR)0.4gをジメトキシエタン7gに溶解した液と混合し、分散液を得た。

## 【0074】アルミニウム蒸着されたポリエスチルフィ\*



## 【0076】実施例11～18

実施例10において、実施例1で得たフタロシアニン混

\* ルム上に上記の分散液を乾燥後の重量が0.4g/m<sup>2</sup>になる様にワイヤーバーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成させた。次に、この電荷発生層の上に、下記に示すヒドラゾン化合物(a)5.6gと下記に示すヒドラゾン化合物(b)1.4g及びポリカーボネート樹脂(三菱化学(株)製、ノバレックス7030A)10gをTHF62gに溶解させた溶液をアブリケーターにより塗布し、乾燥後の膜厚が20mmとなる様に電荷輸送層を設けた。

## 【0075】

## 【化14】

合物に代えて、実施例2～9で得たフタロシアニン混合物を使用した以外は、実施例10と同様にして電子写真

感光体を作成した。

【0077】比較例1

実施例10において、実施例1で得たフタロシアニン混合物に代えて、合成例1で合成したオキシチタニウムフタロシアニンを使用した以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0078】比較例2

実施例10において、実施例1で得たフタロシアニン混合物に代えて、合成例3で合成した無金属フタロシアニンを使用した以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0079】比較例3

実施例10において、実施例1で得たフタロシアニン混合物に代えて、合成例5で合成したクロロガリウムフタ\*

\* ロシアニンを使用した以外は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0080】(電子写真感光体の評価) 次に、上記の電子写真感光体を感光体特性測定装置に装着して、表面電位が-700Vになる様に帯電させた後、780nmの光を照射した際の半減露光量(E1/2感度)、-700Vに帯電して5秒放置後の電荷保持率(DDR5)、660nmのLED光除電後の残留電位を測定した。繰り返し安定性は帯電-除電を30000回繰り返し、1回目と30000回後の表面電位の差(△V)でみた。その結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

	光電材料	E <sub>1/2</sub> 感度 ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )	DDR5 (%)	残留電位 (-v)	△V (V)
実 施 例	10 実施例1	0.35	95.3	30	32
	11 実施例2	0.39	92.1	30	40
	12 実施例3	0.35	95.0	30	30
	13 実施例4	0.33	95.2	28	27
	14 実施例5	0.34	95.4	31	30
	15 実施例6	0.40	91.3	32	40
	16 実施例7	0.58	94.5	43	33
	17 実施例8	0.45	83.6	27	43
	18 実施例9	0.37	87.1	29	42
比 較 例	1 合成例1	0.44	90.2	34	45
	2 合成例2	0.76	92.1	47	48
	3 合成例3	0.59	85.3	24	48

【0082】表5に示す通り、無置換フタロシアニンとアルキル基置換フタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物から成る本発明の光電材料は、無置換フタロシアニン単独の特性より良好な感度を示すことが判る。すなわち、本発明の光電材料は高感度であり、電荷保持率、繰り返しの電位安定性に優れている。

【0083】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明の光電材料は、高感度であり、電荷保持性、繰り返し安定性に優れ

ており、プリンター、ファクシミリ、デジタル複写機に有効に使用することが出来る。

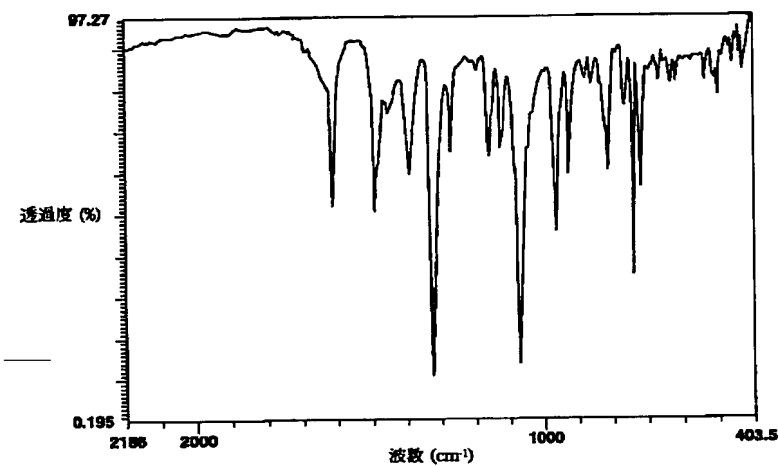
【図面の簡単な説明】

【図1】合成例2のテトラメチルオキシチタニウムフタロシアニンのIRスペクトル図

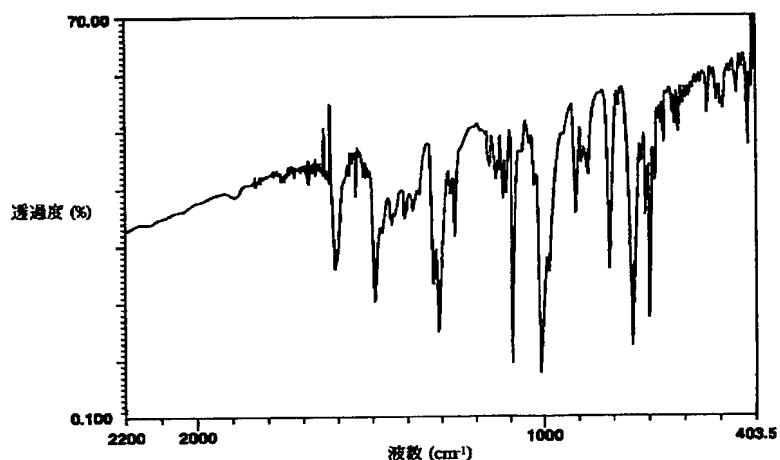
【図2】合成例4のテトラメチル無金属フタロシアニンのIRスペクトル図

【図3】合成例6のテトラメチルクロロガリウムフタロシアニンのIRスペクトル図

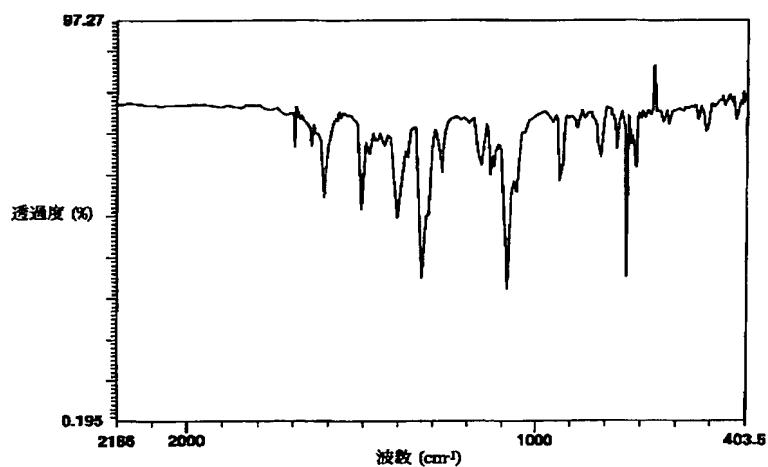
【図1】



【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年2月23日(2001.2.2)

3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

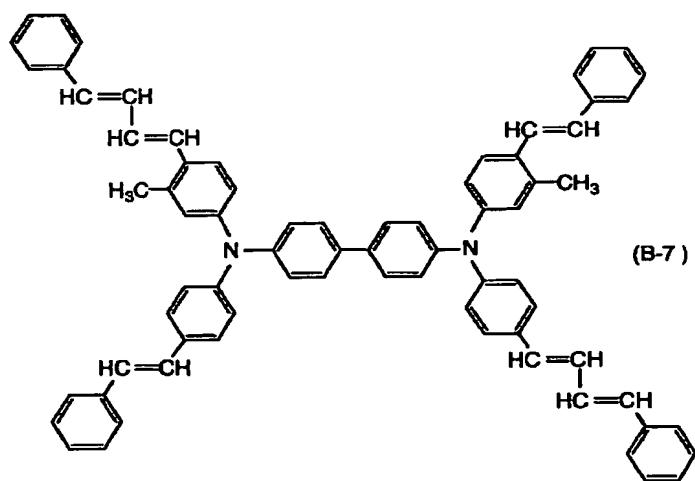
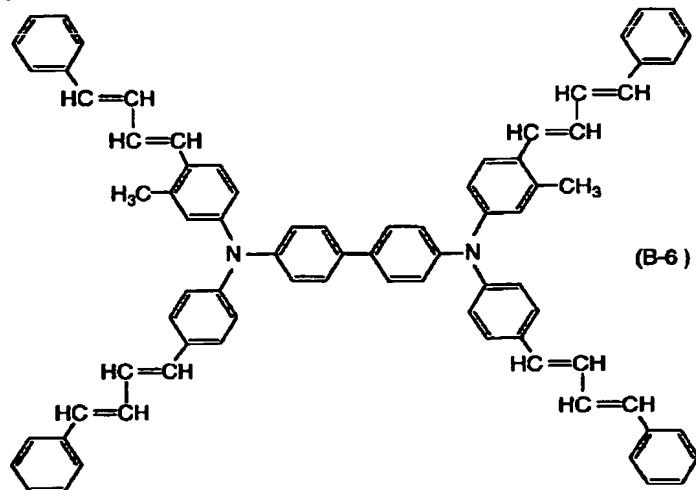
\* 【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

【化10】

\*



**This Page Blank (uspto)**